

L1 ANSWER 2 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
 AN 1991-277161 [38] WPINDEX
 DNC C1991-120126

TI Aq. resin compsn., for paints or adhesives - comprising chlorinated
 polyolefin, base e.g. sodium hydroxide, tri ethylamine and opt.
 surfactant. (1)

DC A17 A25 E16 G02 G03

PA (SANN) SANYO CHEM IND LTD

CYC 1

PI JP 03182534 A 19910808 (199138) * <--

ADT JP 03182534 A JP 1989-323506 19891213

PRAI JP 1989-323506 19891213

IC C08K003-20; C08K005-17; C08L023-28; C08L051-00; C09D123-58; C09D151-00

AB JP 03182534 A UPAB: 19930928

Compsn. comprises a chlorinated polyolefin (modified with unsatd.
 carboxylic acid and/or acid anhydride), a basic substance and opt. a
 surfactant. Water-type resin compsn. pref. comprises the polyolefin resin
 compsn. and an aq. type polyurethane.

Amt. of unsatd. polycarboxylic acid and/or acid anhydride is 0.5-20%,
 pref. 1-15%. Basic substance is NaOH, ammonia, triethylamine,
 ethylenediamine, monoethanolamine. Surfactant is nonionic, twin type, spun
 type, anionic, etc.. Amt. is 0-30 wt% per polyolefin.

USE/ADVANTAGE - Used as a paint, primer or an adhesive for various
 substrates (esp. polyolefins). Prod. is safe as it uses no organic
 solvents, and has good resistance to light and cold while maintaining high
 adhesion.

O/O

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: A05-G01E; A05-G01E1; A07-A04E; A07-B03; A07-B04; A08-M01B; A08-M01C;
 A10-E01; A12-A05B2; A12-A05F; A12-B01F; A12-B01K; E10-B01E; E10-B03B;
 E10-B04D; E32-A02; E33-A03; G02-A02D; G02-A02H; G02-A05E; G03-B02D3;
 G03-B02E4

【物件名】

刊行物等 (1)

刊行物等 (1)

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平3-182534

⑫ Int. Cl. *

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月8日

C 08 L 23/28
C 08 K 3/20
C 08 L 5/17
C 08 L 51/00
C 09 D 123/28
C 09 J 151/00
C 09 J 123/28
C 09 J 151/00

LCQ
KEB
KEV
LLP
PFA
PGX
JCM
JDH

7107-4 J
7167-4 J
7167-4 J
7142-4 J
7107-4 J
7142-4 J
7107-4 J
7142-4 J

【添付書類】

9  1/2

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 水性樹脂組成物

⑮ 特 願 平1-323508

⑯ 出 願 平1(1989)12月13日

⑰ 発 明 者 西 本 博 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑱ 発 明 者 大 石 博 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

日 本 特 許 公 報

1. 発明の名称

水性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 不飽和ポリカルボン酸および/または酸無水物で変性された塩素化ポリオレフィンと塩基性物質と必要により界面活性剤とからなる水性変性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物。

2. 不飽和ポリカルボン酸および/または酸無水物で変性された塩素化ポリオレフィンと塩基性物質と必要により界面活性剤とからなる水性変性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物並びに水性ポリウレタンからなる水性樹脂組成物。

3. 請求項1または2記載の樹脂組成物を含有してなる塗料、プライマーまたは接着剤。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は水性樹脂組成物に関する。

【従来の技術】

従来、不飽和ポリカルボン酸および/または酸

無水物で変性された塩素化ポリオレフィン組成物が一般に知られている。

【発明が解決しようとする課題】

しかし上記の組成物は有機溶剤（トルエンなど）希釈として使用するために有機溶剤に対する毒性、引火性、公害面など安全性に問題がある。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは毒性、公害面などの問題がなく、安全性に優れる樹脂組成物を鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は不飽和ポリカルボン酸および/または酸無水物で変性された塩素化ポリオレフィンと塩基性物質と必要により界面活性剤とからなる水性変性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物；不飽和ポリカルボン酸および/または酸無水物で変性された塩素化ポリオレフィンと塩基性物質と必要により界面活性剤とからなる水性変性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物並びに水性ポリウレタンからなる水性樹脂組成物；上記の樹脂組成物を含有してなる塗料、プライマーまたは接着剤である。

特開平3-182534(2)

本発明に用いる不飽和ポリカルボン酸および／または無水物で変性された塩素化ポリオレフィンにおいて、ポリオレフィンとしてはエチレンもしくはプロピレンの単独重合体または、エチレンもしくはプロピレンと、他のモノマーたとえばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1など炭素数通常2以上、好ましくは2-6のα-オレフィンモノマーとの共重合体とがあげられる。ポリオレフィンの平均分子量は通常2000-20000、好ましくは3000-10000である。ポリオレフィンはパーオキサイドまたは熱ラジカル触媒などで重合した高分子量ポリオレフィン、低分子量ポリオレフィンを熱分解により減圧蒸留して得られるもの、または通常のチロメリゼーション（α-オレフィンを単独または共重合させる）で得られるものでもよい。ポリオレフィンの変性に用いられる不飽和ポリカルボン酸および／または無水物としてはマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸などのα,β-不

飽和ポリカルボン酸またはその無水物があげられる。ポリオレフィンに付加した不飽和ポリカルボン酸および／または無水物の量は通常0.5-20%、好ましくは1-15%である。不飽和ポリカルボン酸および／または無水物で変性される変性ポリオレフィンは不活性ガス雰囲気中、ポリオレフィンを芳香族および／または塩素系などの溶剤の存在下または不存在下に、またラジカル発生触媒（パーオキサイド類たとえば t-BHP -ブチルパーオキサイド、 t-BHP -ブチルハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、 t-BHP -ブチルパーオキサイドベンゾエートなど、アゾビソブチロニトリルなど）の存在下または不存在下に通常100℃-300℃で不飽和ポリカルボン酸および／または無水物をポリオレフィンに付加または一括して反応（グラフト重合）させることにより重合して反応（グラフト重合）させることにより得ることができる。通常、変性ポリオレフィンは次いで塩素化されるが塩素化されたポリオレ

フィンを塩素化することもできる。塩素化は公知の方法、たとえば変性ポリオレフィンを塩素化剤などの塩素系溶剤に加熱溶解し80-120℃の温度で塩素ガスを吹き込み反応させて得ることができる。反応を促進させるため紫外線を照射してもよい。反応を行ってもよい。変性塩素化ポリオレフィンの塩素化率は通常5-50%、好ましくは10-35%である。5%未満および50%を超えると変性が悪くなる。

本発明において用いる塩素性物質は無機塩素性物質（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）有機塩素性物質（モノアミン類（アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、リブチルアミンなど）、ジアミン類（エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペリジン、イソホロンジアミン、トリエチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど）、アルカノールアミン類（モノエタノールアミン、リエタノールアミン、トリエタノールアミン、 β -メチルエタノールアミンなど）など）などがあげられる。

必要により用いる界面活性剤としてはノニオン型界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪族エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪族エステル（スパンタイプ）、多価アルコール脂肪族エステル（スパンタイプ）、ポリオキシエチレンプロピレノール（プルロニックタイプ）、アルキルアミドタイプなど）、アニオン型界面活性剤（アルキル硫酸エステル塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩など）、両性界面活性剤（アルキルベタイン、アルキルイミダゾランなど）、陰性界面活性剤（ポリオキシエチレン含有ウレタン界面活性剤、カルボン酸塩基（カルボン酸ナトリウム塩、カルボン酸アンモニウム塩、カルボン酸アミン塩など）含有ウレタン界面活性剤など）およびこれらの2種以上の混合物とがあげられる。塩素性物質の添加量は変性塩素化ポリオレフィンのカルボン基当量に対して通常0.1当量以上、好ましくは0.3-1.5当量である。0.1当量

特開平3-182534(3)

未調では水に対する分散性が悪くなる。1.5当量を超えてもかまわないが経済上不利である。

界面活性剤の添加量は通常、陰性性塩素化ポリオレフィンに対して通常0〜50重量％、好ましくは0〜30重量％である。50重量％を超えると耐水性が悪くなる。

水性陰性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物は陰性性塩素化ポリオレフィン、塩基性物質、水および必要により界面活性剤を加えて常温〜200℃で5〜120分混合することにより製造することができる。陰性性塩素化ポリオレフィンが有機溶剤（トルエンなど）溶液の場合は水性化液に加温および／または減圧により有機溶剤を除去することもある。

水性陰性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物の樹脂含量は通常5％以上、好ましくは10〜80％である。粘度は通常2 cps〜固体状（25℃）、好ましくは5〜30000 cps（25℃）である。

水性陰性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物に水性ポリウレタンを含めさせると密着性向上、塗膜の強度向上の効果がある。この水性ポリウレタン

としては、活性水素含有化合物（ポリオール、ポリアミンなど）とポリイソシアネートから得られる水分散性または水溶性ポリウレタンが使用できる。

水性ポリウレタンに用いられる活性水素含有化合物としては高分子ポリオール、低分子ポリオールおよびポリアミンが挙げられる。

高分子ポリオールとしてはポリエーテルポリオール（低分子ポリオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-または1,4-ブタンジオール、3-メチルペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサメチレングリコール、などの二官能ポリオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シェークローズ、などの三官能以上のポリオール；乳酸、酒石酸、クエン酸、サリチル酸、ジメチロールプロピオン酸などのヒドロキシカルボン酸；これらとメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-ヒドロキシエチル（メ

タ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどのモノアルコールとの一部併用、多価フェノール類（ビスフェノール類たとえばビスフェノールA）、およびアミン類（アルカノールアミンたとえばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン；脂肪族ポリアミンたとえばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン；芳香族ジアミンたとえばトリレンジアミン、ジフェニルメタレンジアミンなど）のアルキレンオキシド（炭素数2〜6のアルキレンオキシドたとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどの一価または二価以上（ランダムおよび／またはブロック）付加物、アルキレンオキシドの異質重合体（ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）など）、ポリエステルポリオール（ポリカルボン酸（脂肪族ポリカルボン酸たとえばアジピン酸、コハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸および二酸化リノレ

イン酸；芳香族ポリカルボン酸たとえばフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸）と低分子ポリオールまたはポリエーテルポリオール（前記低分子ポリオール、トリエチレングリコール〜ポリエチレングリコールなど）との末端がヒドロキシル基であるポリエステルポリオール、ラクトンポリエステル（ポリεプロラクトンジオールなど）、ポリカーボネートジオールなど）、ポリブタジエンポリオール、水酸ポリブタジエンポリオール、アクリルポリオール、ポリマーポリオール（ポリオール（上記ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなど）中でビニルモノマー（アクリロニトリル、スチレンなど）を重合させたポリオール）など、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

高分子ポリオールのうち好ましいものはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよび（水酸）ポリブタジエンポリオールである。

高分子ポリオールのOH当量は通常200〜3000、好ましくは250〜2000である。

特開平3-182534(4)

低分子ポリオールとしてはポリエーテルポリオールの項で説明した低分子ポリオールと同様のものが挙げられる。低分子ポリオールで好ましいものはエチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび2-エチル-1,3-ヘキサジオールである。

ポリアミンとしては脂肪族ポリアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど)、脂肪族ポリアミン(4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(水素MDA)、1,4-ジアミノジシクロヘキササン、4,4'-ジアミノ-2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミンなど)、芳香族を有する脂肪族ジアミン(キシリレンジアミン、テトラメチルキシリレンジアミンなど)、芳香族ポリアミン(ジフェニルメタンジアミン、ジクロロジフェニルメタンジアミン、トリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、ベンゾグリン、フェニレンジアミンなど)、アルカノールアミン(モノまたはジ-エタノールアミン、プロパノールアミン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンなど)、ポ

リアルキレンオキシドポリアミン(前記活性水素含有化合物の炭素数2~4のアルキレンオキシドたとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどの1種または2種以上(ランダムおよび/またはブロック)の付加物、アルキレンオキシドの開環重合物(ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)などのポリエーテルポリオールの末端OH基がアミノ基によって置換された構造の化合物たとえばポリオキシエチレンエーテルジアミンおよびポリオキシプロピレンエーテルジアミン)など、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

ポリアミンのうちで好ましいのはヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミンおよび4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンである。

これら活性水素含有化合物は通常高分子ポリオール単独または高分子ポリオールと低分子ポリオールおよび/またはポリアミンと併用して使用される。

高分子ポリオールと低分子ポリオールおよび/

またはポリアミンとの重量比は通常1:0~1:5、好ましくは1:0~1:3である。活性水素含有化合物(全体)の平均活性水素(OH、NH₂、NH)当量は通常70~2000、好ましくは100~1300である。活性水素化合物の平均官能基数は通常2~8、好ましくは2~3.5である。

ポリイソシアネートとしては炭素数(NCO基中の炭素を除く)2~12の脂肪族ポリイソシアネート、例えばエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6-11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサントリイソシアネート、リジンイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、ビス(2-イソシアネートエチル)カーボネート、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエートなど;炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシ

クロヘキシルメタンジイソシアネート(水素MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルヘキシレンジイソシアネート(水素TDI)、ビス(2-イソシアネートエチル)4-シクロヘキセン-1,3-ジカルボキシレートなど;炭素数8~12の芳香族脂肪族ポリイソシアネート、例えばキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネートなど;HDIの末置性物、IPDIおよびHDIの三置性物;炭素数8~20の芳香族ポリイソシアネート、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリフェニルメタンポリイソシアネート(PAPI;粗製MDI)、ナフチレンジイソシアネートなど;およびこれらのポリイソシアネートの置性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ビュウレット基および/またはイソシアメレート基含有変成物など)が使用できる。これらのうちで好ましいのはHDI、IPDI、水素MDIおよびテト

特開平3-182534(5)

ラメタルキシリレンジイソシアネートである。

水性ポリウレタンの製造はたとえば活性水素含有化合物とポリイソシアネートから得られるNCO基末端プレポリマーを必要により界面活性剤を加え水に分散させ、水またはポリアミンで顔料展を行う方法で得られる水性ポリウレタン(たとえば特公開33-1141号公報記載のもの)、カルボキシル基および/またはスルホン酸基を一部有する活性水素含有化合物とポリイソシアネートから得られるウレタンポリマーまたはNCO基末端プレポリマーを塩基性物質で中和して得られる水性ポリウレタン(たとえば特公開12-24182号公報記載のもの)、ポリオキシエチレン鎖を一部有する活性水素含有化合物とポリイソシアネートから得られる水性ポリウレタン(たとえば特公開52-40358号公報記載のもの)、NCO基末端プレポリマーの少なくとも一部のNCO基をブロック化剤(重亜硫酸塩、フェノール類(フェノール、クレゾールなど)、オキシム類(アセトオキシム、メチルエチルケトオキシムなど)、マロン酸エステル類(

マロン酸ジエチルなど)、ラクタム類(ε-カプロラクタムなど)など]でマスキングして得られる水性ポリウレタン(たとえば特公開49-15951号公報記載のもの)など、およびこれらの少なくとも2種以上の組み合わせた方法で得られる水性ポリウレタンがあげられる。

水性変性塩素化ポリオレフィン樹脂と水性ポリウレタン重量割合は通常100:0~5:95、好ましくは100:0~10:90である。水性ポリウレタンが95%を超えると密着性が悪くなる。

水性樹脂組成物中の樹脂濃度は通常5%以上、好ましくは10~70%である。

本発明の水性変性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物および水性樹脂組成物には必要により補助配合剤を含有させることができる。

補助配合剤としては、たとえば裝飾的な色づけをするための染料、顔料などの着色剤、無機顔料増量剤、有機改質剤、耐光性、耐熱劣化向上のための各種安定剤や、可塑剤、界面活性剤、消泡剤、凝固剤、その他添加剤などが挙げられる。

染料としては直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、金属錯塩染料などが挙げられる。

顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化クロム、酸化亜鉛、酸化鉄、マイカ、増量などの無機顔料およびカップリングアゾ系、縮合アゾ系アンスラキノン系、ペリレン系、キナクリドン系チオインジゴ系、ジオキサジン系、フタロンアミン系などの有機顔料が挙げられる。

無機充填剤としては、炭酸カルシウム、シリカ、タルク、ガラス繊維などが挙げられる。

有機改質剤としてはフェノール樹脂粉末、シリコン樹脂粉末、ポリアミド樹脂粉末、ウレタン樹脂粉末などが挙げられる。

安定剤としてはヒンダードフェノール系、ヒドラジン系、過酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、オキザリックアシッドアニリド系、ヒンダードアミン系などが挙げられる。

可塑剤としてはジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなどが挙げられる。

界面活性剤(乳化剤など)としてはシロキサン

オキシアルキレンブロック共重合体などのシリコン系乳化剤が挙げられる。

凝固剤としてはジメチルシロキサン系などのシリコン系のものが挙げられる。

凝固剤としてはアミノ樹脂[メタロール化および/またはアルコキシ化(メチルプロピル)された尿素、メラミン]、エポキシ化合物[ビスフェノールA型グリシジルエーテル、水素ビスフェノールA型グリシジルエーテル、エチレングリコール-ポリエチレングリコールグリシジルエーテル、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトールなどのグリシジルエーテル、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトールなどにアルキレンオキシド(炭素数2~3)を付加させたもののグリシジルエーテルなど]、ポリエチレン炭素化合物(ジフェニルメタン-ビス-4,4'-[1,1'-エチレン]炭素など)、ポリイソシアネート系(たとえばトリメチロールプロパン1モルとHDI、IPDI、またはTDI3モルから合成されるアダクト体;HDIの水変性物、IPDIおよびHDI

の3量化合物などをフェノール、メチルエチルケトキシシム、 ϵ -カプロラクタムなどでマスキングしたブロックイソシアネートなど)および有機金属配位化合物(アルミニウムトリシアセチルアセトネート、アルミニウムトリイソプロポキシシドなどの有機アルミニウム配位化合物、ジルコニウムテトラキシアセチルアセトネート、ジイソプロポキシジルコニウムビスアセチルアセトネートなどの有機ジルコニウム配位化合物、チタンテトラキシアセチルアセトネート、ジイソプロポキシチタンビスアセチルアセトネートなどの有機チタン配位化合物など)などがあげられる。

これらの補助剤は本発明の組成物の製造前、製造途中および製造後、何れの場合に加えてもよい。

本発明の組成物は各種基材の塗膜剤、プライマーまたは接着剤として使用することができる。基材としては種々の無機物(鉄、ブリキ、トタン、アルミニウム、亜鉛鋼板、ガラス、瓦スレート、セラミックなど)および有機物(木材、紙、布(天然繊維、化学繊維および合成繊維などの織物お

特開平3-182534(8)

よび不織布など)、ゴム(天然ゴム、クロロプレングム、イソプレングム、ネオプレングムなど)、プラスチック(ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン; ポリスチレン、ABS、塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、変成PPO、ポリメチルメタクリレート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂など)などの基材に適用可能である。特にポリオレフィン系基材に好ましい。

本発明の組成物を塗膜剤、プライマー、接着剤などに使用する場合、塗布量は種々変えることが出来るが、たとえば1~250 μ である。塗布方法はスプレー塗布、刷毛塗り、コテ塗り、ロール塗り、押し塗りおよび浸漬法などがある。乾燥は室温ないし加温(たとえば40~140℃で1~30分)で行うことができる。

[実施例]

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。実

施例中の部は重量部である。

(脱水性塩素化ポリオレフィン樹脂の製造例)

製造例1

高分子量のポリプロピレン(平均分子量125000)を熱分解して得られた平均分子量10000のポリプロピレン300部、および無水マレイン酸30部を濃硫酸つぎの装置に仕込み、キシレン700部を加えた後に真空置換した。減圧下、真空を少量導入しながら150℃に昇温し、均一に溶解したあとジクミルパーオキサイド10.5部を3時間で添加し、さらに4時間反応を続けたあと最初常圧で、次いで180℃、300gの減圧下2時間かけてキシレンおよび未反応の無水マレイン酸を留去した。得られた脱水性ポリプロピレンは180℃での融点粘度11000cps、固形式軟化点154℃の黄色の固体で、無水マレイン酸付加量は5.8重量%であった。

次に上記脱水性ポリプロピレン200部、および四塩化炭素800部を濃硫酸つぎの装置に仕込み、85~70℃に加温して均一に溶解後、1時間あたり25部の塩素ガスを反応液中に4時間導入した。塩素化後、

反応液を70~80℃に保ち、常圧下トルエン1000部を徐々に投入しながら残存塩素および四塩化炭素を4時間かけて留去し脱水性塩素化ポリプロピレンの20%トルエン溶液を得た。得られた脱水性塩素化ポリプロピレン溶液の粘度は25℃で350cpsであった。

製造例2

高分子量のポリオレフィン系重合体(平均分子量185000)を熱分解して得られる平均分子量6500、エチレン含有量10モル%のプロピレン-エチレンブロック共重合体を用いる場合は製造例1と同様の方法で無水マレイン酸付加量8.5重量%、結合塩素量24.9重量%の脱水性塩素化ポリオレフィンの21%トルエン溶液を得た。得られた脱水性塩素化ポリオレフィン溶液の25℃での粘度700cpsであった。

製造例3

高分子量のポリプロピレン(平均分子量122000)を熱分解して得られる平均分子量21000のポリプロピレンを用いる場合は製造例1と同様の方法で無水マレイン酸付加量4.5重量%、結合塩素量27.1重量

%の酸変性塩素化ポリオレフィンの20%トルエン溶液を得た。得られた酸変性塩素化ポリオレフィン溶液の25℃での粘度は120cpsであった。

(水性ポリウレタンの製造例)

製造例4

攪拌器、減圧装置付き加圧反応容器にポリエチレンアジベート(分子量2000)2000部、1,4-ブタンジオール270部、ジメチロールプロピオン酸134部、イソホロンジイソシアネート2220部およびアセトン4824部を仕込み、80℃で5時間反応を行いNCO含量が4.3%のウレタンプレポリマーを得た。次に30℃まで冷却してトリエチルアミン100部および水14000部を加え45℃で4時間攪拌して熟成を行なった後に50℃で減圧下(100~200mmHg)アセトンを除き乳白色液状、固形分30%、粘度(25℃)140cpsの水性ポリウレタンを得た。

製造例5

製造例4と同様にしてポリカプロラクトンジオール(分子量1000)1000部、1,4-ブタンジオール110部、ジメチロールプロピオン酸107.2部、トリ

特開平3-182534(7)

メチロールプロパン13.4部、イソホロンジイソシアネート810.2部、およびアセトン2210.8部からNCO含量が3.7%のウレタンプレポリマーを得た。次に30℃まで冷却してトリエチルアミン100部および水7000部を加え、製造例4と同様にして半透明液状、固形分30%、粘度(25℃)120cpsの水性ポリウレタンを得た。

実施例1

減圧装置を有する四つ口フラスコに製造例1で得られた酸変性塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液300部、トリエチルアミン7.0部を仕込み80℃で30分攪拌混合した後にスチレン化フェノール(フェノール1モルにスチレン1.7モルの付加物)にスチレンオキッドを15モル付加させた界面活性剤を2部加え、次いで水200部を徐々に加えて乳化を行った。フラスコ内を70℃に保ち減圧下において(40~150mmHg)トルエンを除き、淡い褐色がかった乳液状の固形分30%、粘度(25℃)40cpsの本発明の水性変性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

実施例2

製造例2で得られた酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液300部、トリエチルアミン10.5部および水240部から実施例1と同様にして固形分30%、粘度(25℃)15cpsの本発明の水性変性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

実施例3

製造例3で得られた酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液300部、トリエチルアミン8.2部、実施例1と同じ界面活性剤を2部および水200部から実施例1と同様にして固形分30%、粘度(25℃)60cpsの本発明の水性変性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

実施例4~8

実施例1~3で得られた水性変性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物の各々100部に製造例4で得られた水性ポリウレタン100部を配合して本発明の水性樹脂組成物を得た。

実施例7~9

実施例1~3で得られた水性変性塩素化ポリオ

レフィン樹脂組成物の各々100部に製造例5で得られた水性ポリウレタン100部を配合して本発明の水性樹脂組成物を得た。

比較例1~3

製造例1~3で得られた酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を比較例1~3とした。

試験例1

イソプロピルアルコールで脱脂されたアロピレン膜上に実施例1~3および比較例1~3で得られた組成物を乾燥後の膜厚が15μmとなるようにスプレー塗布を行い80℃で30分乾燥して塗膜板を得た。この塗膜板を真空中で1日静置した後、塗膜の試験を行った。その結果を表1に示す。

試験方法

付着性;

塗膜板の塗膜面についてJIS K5400のゴバン目セロハンテープ試験を行った。

耐水性;

塗膜板を40℃の温水に240時間浸漬後、1時間真空中乾燥してゴバン目セロハンテープ試験を

特開平3-182534(B)

行った。

耐 α -ヘキサン性:塗膜板を α -ヘキサンに20℃、24時間浸漬後、

1時間室温乾燥してゴバン目セロハンテープ試験を行った。

試験例2

実施例4～9および比較例1～3の組成物を試験例1と同様にして塗膜板を得て塗膜の試験を行った。その結果を表2に示す。

試験方法

付着性、耐水性および耐 α -ヘキサン性は試験例1での試験方法と同じ。

耐光性:

塗膜板をフェードメーター（ブラックパネル温度53℃）に100hr照射してゴバン目セロハンテープ試験を行った。

耐摩性:

塗膜板を-10℃にて折り曲げ（芯線直径10mm）塗面状態を観察した。

表2

		付着性	耐光性	耐 α -ヘキサン性
実施例	4	100/100	100/100	100/100
	5	100/100	100/100	100/100
	6	100/100	100/100	100/100
	7	100/100	100/100	100/100
	8	100/100	100/100	100/100
	9	100/100	100/100	100/100
比較例	1	100/100	100/100	100/100
	2	100/100	100/100	100/100
	3	100/100	100/100	100/100

表2に示される通り本発明の水性樹脂組成物は有機溶剤型と同じく優れた性能を有している。

表1

		付着性	耐水性	耐 α -ヘキサン性
実施例	1	100/100	100/100	100/100
	2	100/100	100/100	100/100
	3	100/100	100/100	100/100
比較例	1	100/100	100/100	100/100
	2	100/100	100/100	100/100
	3	100/100	100/100	100/100

表1に示される通り本発明の水性樹脂組成物は有機溶剤型と同じく優れた性能を有している。

表3

		耐光性	耐摩性
実施例	4	100/100	良好
	5	100/100	良好
	6	100/100	良好
	7	88/100	良好
	8	92/100	良好
	9	98/100	良好
比較例	1	48/100	亀裂
	2	20/100	亀裂
	3	35/100	亀裂

表3に示されるとおり本発明の水性樹脂組成物は耐光性および耐摩性に著しく優れている。

【発明の効果】

本発明の組成物は従来のものに比べて有機溶剤の含有を必要としないので有機溶剤による毒性、引火性、公害面などの安全性に優れている、しかも従来の有機溶剤溶液のものと比較し付着性など劣らずに耐光性および耐摩性が一段と優れている。

本発明の組成物は各種基材の塗膜剤、プライマ

特開平3-182534(9)

—および接着剤として適用でも、特にポリオレフ
イン系の基材に適している。

特許出願人 三井化成工業株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.